

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10330411  
PUBLICATION DATE : 15-12-98

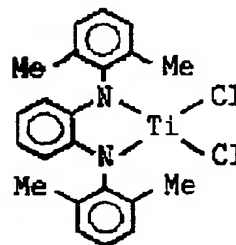
APPLICATION DATE : 27-05-97  
APPLICATION NUMBER : 09137248

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

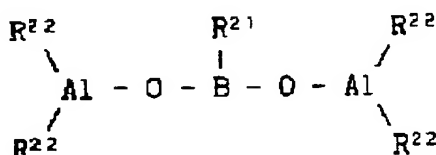
INVENTOR : FUJITA TERUNORI;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
POLYMERIZATION AND  
POLYMERIZATION OF THE SAME



I



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst having excellent polymerization activity and useful for producing an olefin polymer having narrow molecular weight distribution and composition distribution by making the catalyst contain a specific transition metal amide compound and a boron-containing organic aluminumoxy compound, etc.

SOLUTION: This catalyst contains (A) a transition metal amide compound of the formula:  $(R_2N)_kMX_{j-k}$  {M is a group III to VI transition metal; (j) is a valence number of M; (k) is an integer of 1 to (j); R is a hydrocarbon, an organic silyl, etc.; X is a halogen, etc.} [e.g. a compound of formula I (Me is methyl), (B) an organic metal component selected from (B1) a boron-containing organic aluminumoxy compound of formula II ( $R^{21}$  is a 1-10C hydrocarbon;  $R^{22}$  is H, a halogen or a 1-10C hydrocarbon) and (B2) clay, a clay mineral or an ion-exchanging laminar compound, and (C) an organic metal compound, preferably in an amount of  $10^{-7}$  to  $10^{-3}$  mol of the component A per 1 L of the reaction volume and a molar ratio of (transition metal in the component A/aluminum in the component B1/the component C) of (1:20-2,000):0.05-2,000).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330411

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

C 0 8 F 4/642  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平9-137248

(22) 出願日 平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 斎 藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 槇 尾 晴 之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること

【解決手段】オレフィン重合用触媒は、(A)  $(R_2 N)_j M X_{j-k}$ 、 $(M$ は周期表第3～6族の遷移金属、 $j$ はMの価数、 $k$ は1～ $j$ の整数、 $R$ は炭化水素基等、 $X$ はハロゲン等)で表される遷移金属アミド化合物と、

(B) (B-1) ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物または(B-2) 粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物と、必要に応じて(C) 有機金属化合物とからなる。

(A) 遷移金属成分

$(R_2 N)_j M X_{j-k}$

M: 3～6族の遷移金属原子  
R: 炭化水素基等  
X: ハロゲン等  
j: Mの原子価  
k: 1～j

(B) 有機金属成分

ホウ素含有有機アルミニウム化合物

(有機金属化合物)

粘土、粘土鉱物または  
イオン交換性層状化合物

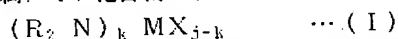
(C) 第三成分

(微粒子状担体)

オレフィン

## 【特許請求の範囲】

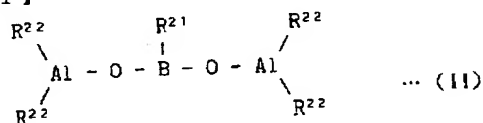
【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Rで示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、kが2以上の場合には異なる窒素原子に結合する2個のRが互いに連結して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

(B) (B-1) 下記一般式(II)で表されるホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物、

## 【化1】



(式中、R<sup>21</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基であり、R<sup>22</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。) または(B-2) 粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物と、必要に応じて(C) 有機金属化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。

【0003】 このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒド

ロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】 さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】 また、Organometallics 1996, 15, 562-569には、[Mes<sub>2</sub>BNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NBMes<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>で示されるビス(ポリルアミド)配位子を有する周期表4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

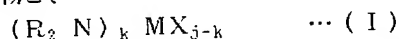
【0006】 ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもと遷移金属アミド化合物を含む触媒を用いて高い重合活性で、優れた性状を有するポリオレフィンを製造する方法の出現が望まれている。

## 【0007】

【発明の目的】 本発明は、優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】 本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物と、

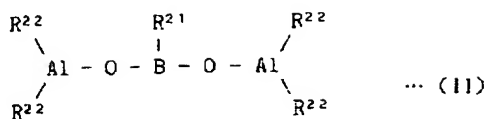


(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Rで示される複数の基は互いに連結して環を形成していてもよく、kが2以上の場合には異なる窒素原子に結合する2個のRが互いに連結して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

(B) (B-1) 下記一般式(II)で表されるホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物、

## 【0009】

## 【化2】



【0010】(式中、 $R^{21}$ は炭素原子数が1～10の炭化水素基であり、 $R^{22}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基である。)または(B-2)粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物と、必要に応じて(C)有機金属化合物とからなることを特徴としている。

【0011】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0012】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0013】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

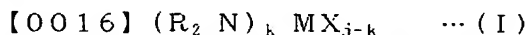
【0014】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A)下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物と、(B)(B-1)ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物、または(B-2)粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物必要に応じて(C)有機金属化合物とから形成されている。

【0015】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A)遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(A)遷移金属アミド化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物である。



式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

【0017】jは遷移金属原子Mの価数を表す。kは1～jの整数を表す。Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

【0018】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、オクタデシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナ

フチルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0019】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0020】窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基としては、前記炭化水素基に、 $-COOCH_3$ 、 $-N(C_2H_5)C(O)CH_3$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-CN$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)S(O_2)C_2H_5$ 、 $-P(C_6H_5)_2$ などが置換した基が挙げられる。

【0021】同一の窒素原子に結合するRで示される基は、互いに連結して脂肪族環などの環を形成していてもよい。kが2以上の場合、異なる窒素原子に結合するRで示される基は、互いに同一でも異なってもよく、また互いに連結して2個の窒素原子を結合する結合基を形成していてもよい。

【0022】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。

【0023】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0024】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基とし

では、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0025】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0026】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0027】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。以下に、前記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。ビス(ジメチルアミド)チタニウムジクロリド、ビス(ジエチルアミド)チタニウムジクロリド、ビス(ジプロピルアミド)チタニウムジクロリド、ジイソプロピルアミドチタニウムトリクロリド、ビス(ジイソプロピルアミド)チタニウムジクロリド、トリス(ジイソプロピルアミド)チタニウムクロリド、テトラキス(ジイソプロピルアミド)チタニウム、ジブチルアミドチタニウムトリクロリド、ビス(ジブチルアミド)チタニウムジクロリド、トリス(ジブチルアミド)チタニウムクロリド、テトラキス(ジブチルアミド)チタニウム、ビス(ジイソブチルアミド)チタニウムジクロリド、ビス(ジヘキシルアミド)チタニウムジクロリド、ジオクチルアミドチタニウムトリクロリド、ビス(ジオクチルアミド)チタニウムジクロリド、トリス(ジオクチルアミド)チタニウムクロリド、テトラキス(ジオクチルアミド)チタニウム、ビス(ジデシルアミド)チタニウムジクロリド、ビス(ジオクタデシルア

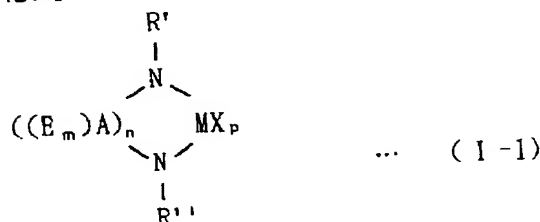
ミド)チタニウムジクロリド、ビス(ジエチルアミド)ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウム、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムなど。

【0028】上記以外にも、前記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属アミド化合物として、上記化合物中のチタンがジルコニウムまたはハフニウムに置き代わった化合物などが挙げられる。

【0029】前記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属アミド化合物のうち、異なる窒素原子に結合する2個のRが互いに連結して2個の窒素原子を結合する結合基を形成している化合物としては、下記一般式(Ⅰ-1)で表される化合物を挙げることができる。

【0030】

【化3】



【0031】式中、Mは、前記一般式(Ⅰ)におけるMと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【0032】R'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、具体的には、前記一般式(Ⅰ)におけるRと同じである。

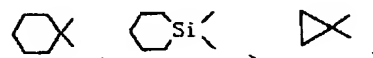
【0033】mは、0～2の整数である。nは、1～5の整数である。Aは、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは互いに同一でも異なってもよい。

【0034】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

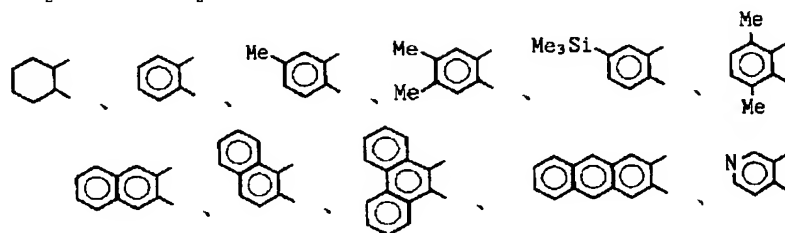
【0035】このような $-(E_m)_nA_n-$ で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には以

$$\begin{aligned} & \text{Bu) CH}_2 - , -\text{CH}_2\text{C( Et)( i Pen) CH} \\ & {}_2 - , -\text{CH}_2\text{C( i Pr)( i Bu) CH}_2 - , -\text{CH}_2\text{C} \\ & \text{( i Pr)( i Pen) CH}_2 - , -\text{CH}_2\text{Si( Me)}_2 \\ & \text{CH}_2 - , -\text{CH}_2\text{Si( Et)}_2\text{CH}_2 - , -\text{CH}_2 \\ & \text{Si( n-Bu)}_2\text{CH}_2 - , -\text{CH}_2\text{Si( Ph)}_2\text{C} \\ & \text{H}_2 - , -\text{CH( Me) CH}_2\text{CH( Me) - , -CH} \\ & \text{( Ph) CH}_2\text{CH( Ph) - , -Si( Me)}_2\text{OSi} \\ & \text{( Me)}_2 - , -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - , -\text{Si} \\ & \text{( Me)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si( Me)}_2 - , \end{aligned}$$

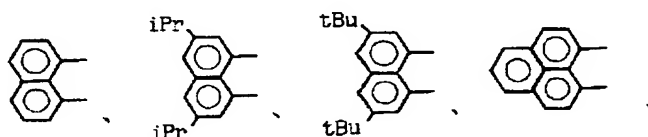
【化4】



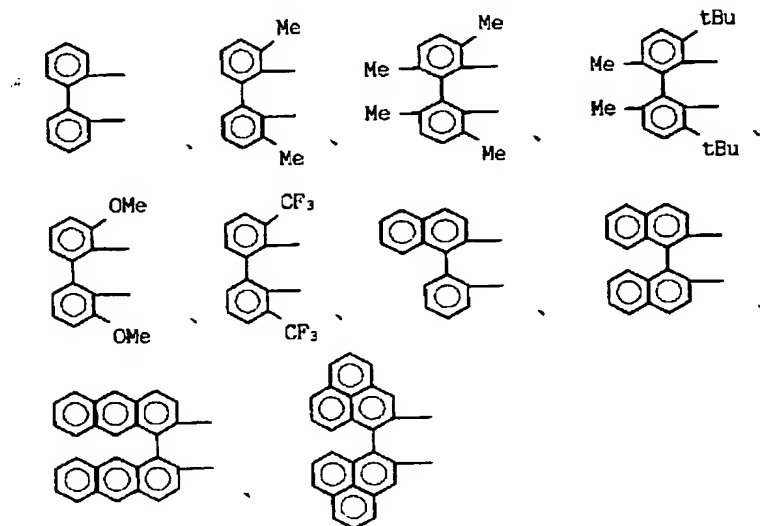
【化5】



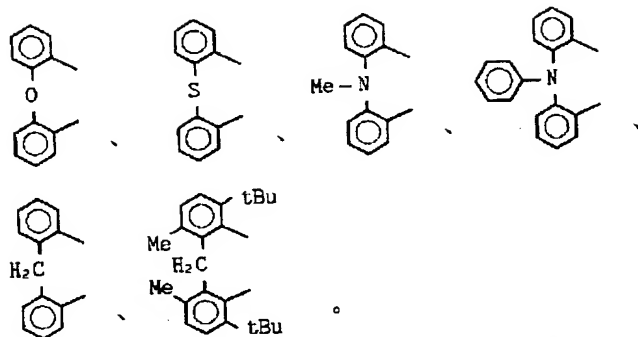
【化6】



【化7】



【化8】



【0041】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

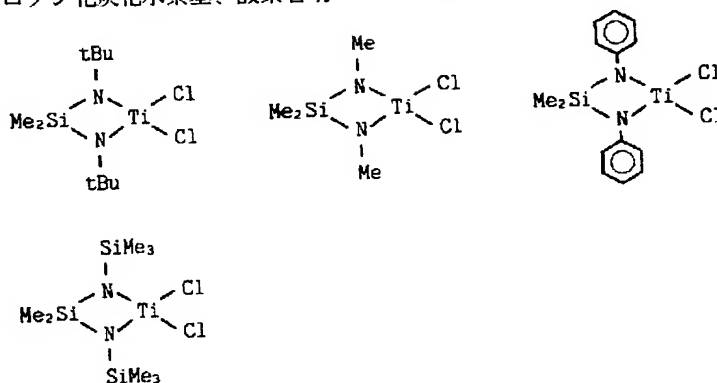
【0042】pは、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有

基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式(1)におけるXと同じである。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0043】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。前記一般式以下に、上記一般式(1-1)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

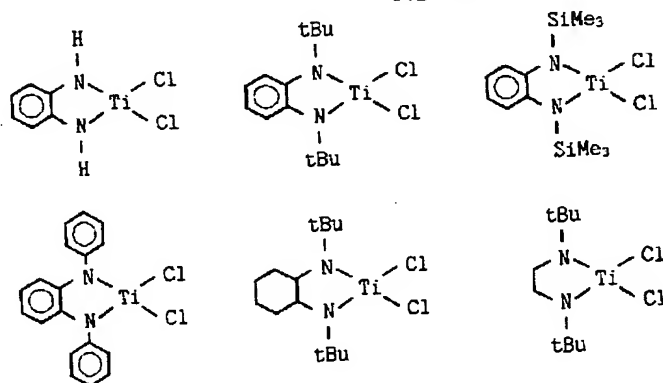
【0044】

【化9】



【0045】

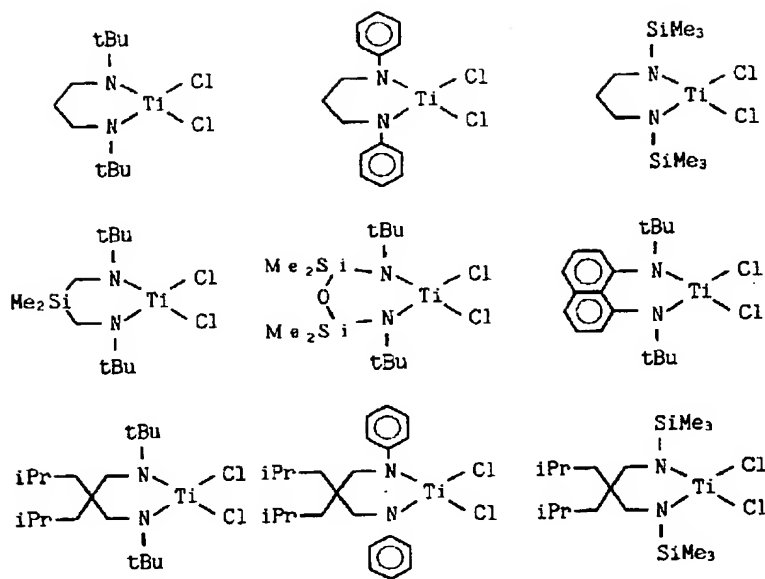
【化10】



【0046】

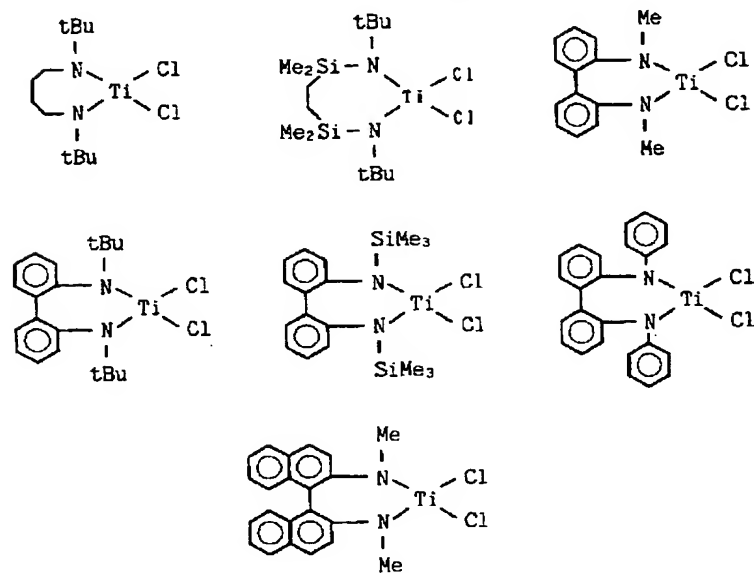
【化11】





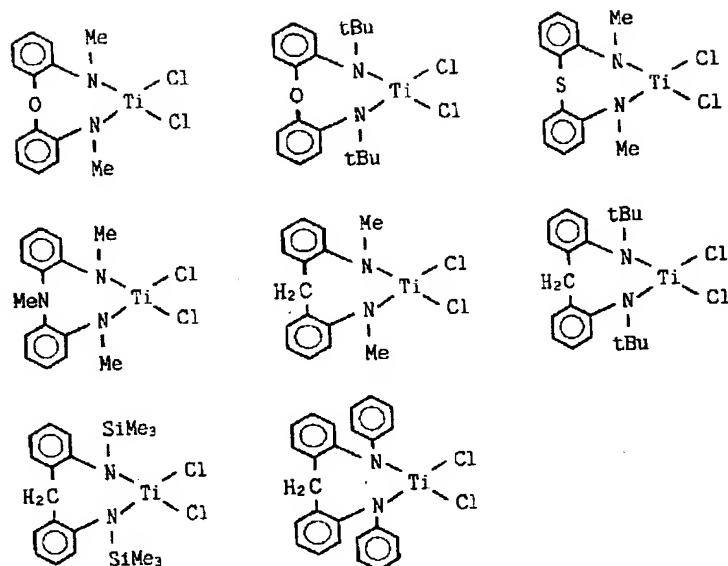
【0047】

【化12】



【0048】

【化13】

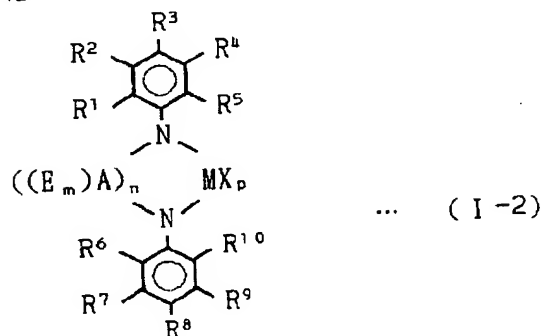


【0049】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

【0050】本発明では、前記一般式(I-1)で表される遷移金属アミド化合物のうち、R'とR''が、アルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基である、下記一般式(I-2)で表される遷移金属アミド化合物を用いることが望ましい。

【0051】

【化14】



【0052】式中、Mは、前記一般式(I)におけるMと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【0053】R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、-COOR<sup>11</sup>、-N(R<sup>12</sup>)C(O)R<sup>13</sup>、-OC(O)R<sup>14</sup>、-CN、-NR<sup>15</sup><sub>2</sub>または-N(R<sup>16</sup>)S(O<sub>2</sub>)R<sup>17</sup>(ただし、R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>は炭素

原子数が1～5のアルキル基を示す。)を示す。ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>のうち少なくとも1つは水素以外の基であり、かつR<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>のうち少なくとも1つは水素以外の基である。

【0054】ハロゲン原子としては、前記一般式(I)におけるXと同じであり、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基および有機シリル基としては、前記一般式(I-1)におけるR'およびR''と同じである。

【0055】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリールオキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0056】-COOR<sup>11</sup>、-N(R<sup>12</sup>)C(O)R<sup>13</sup>、-OC(O)R<sup>14</sup>、-CN、-NR<sup>15</sup><sub>2</sub>または-N(R<sup>16</sup>)S(O<sub>2</sub>)R<sup>17</sup>(ただし、R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>は炭素原子数が1～5のアルキル基を示す。)で示される基としては、-COOCH<sub>3</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)C(O)CH<sub>3</sub>、-OC(O)CH<sub>3</sub>、-CN、-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)S(O<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>などが挙げられる。

【0057】またR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

【0058】mは、0～2の整数である。nは、1～5の整数である。Aは、前記一般式(I-1)におけるAと同じであり、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同

一でも異なっているもよい。

【0059】Eは、前記一般式(I-1)におけるEと同じであり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成しているもよい。

【0060】このような $-(E_n)A_n-$ で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には前記と同様の基などが挙げられる。pは、0~4の整数である。

【0061】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子

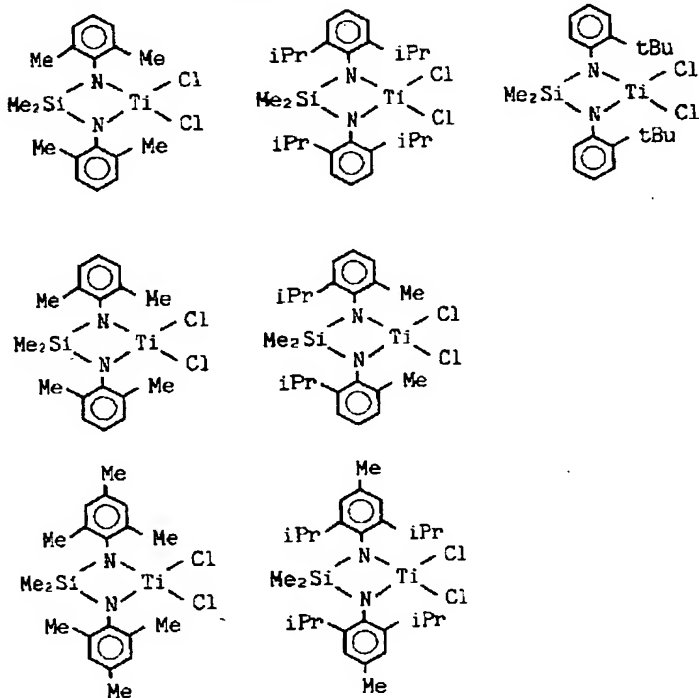
数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式(I)におけるXと同じである。

【0062】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。pが2以上の場合にはXで示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

【0063】以下に、上記一般式(I-2)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

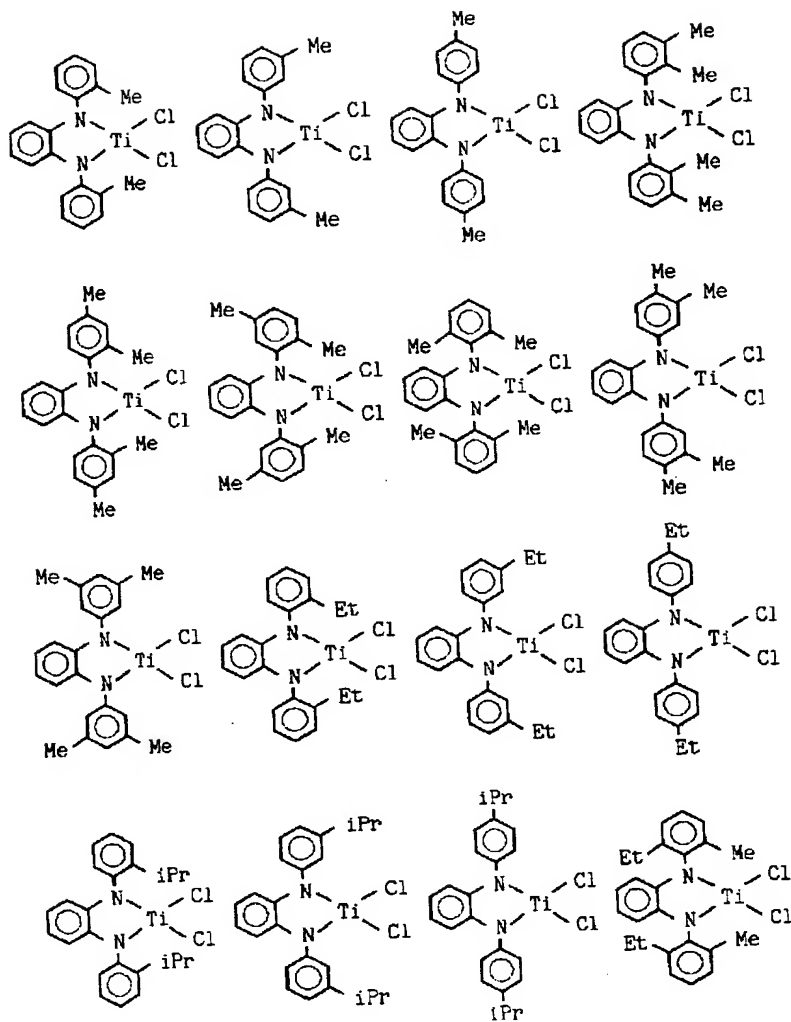
【0064】

【化15】



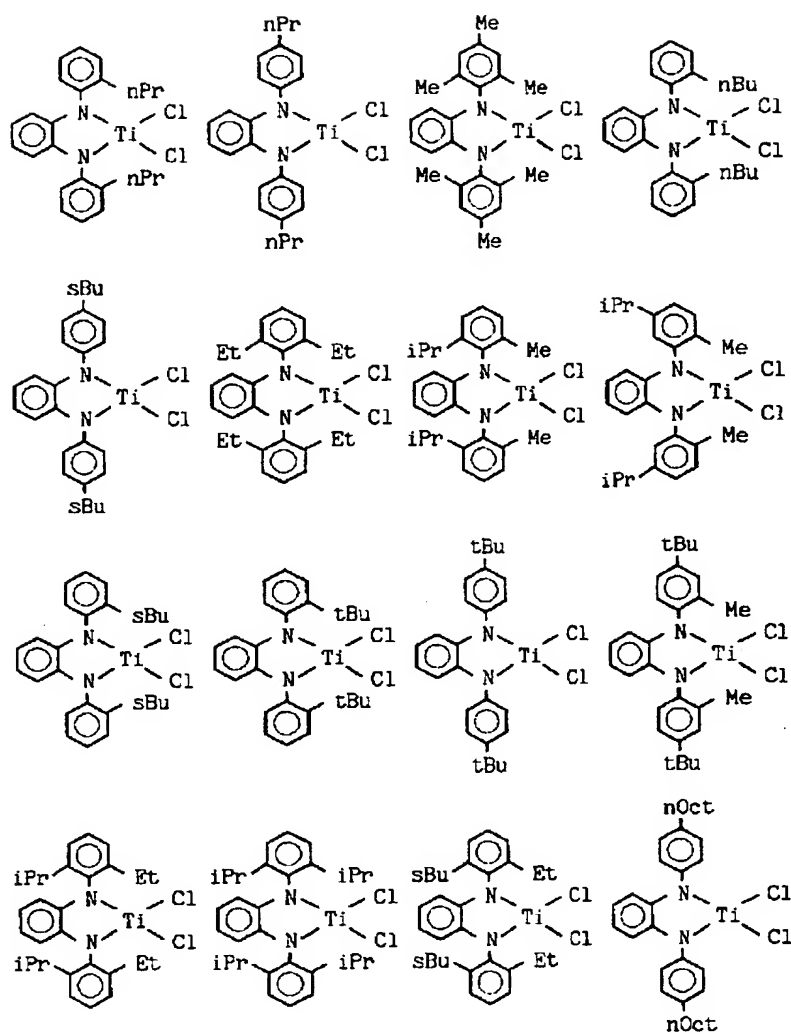
【0065】

【化16】



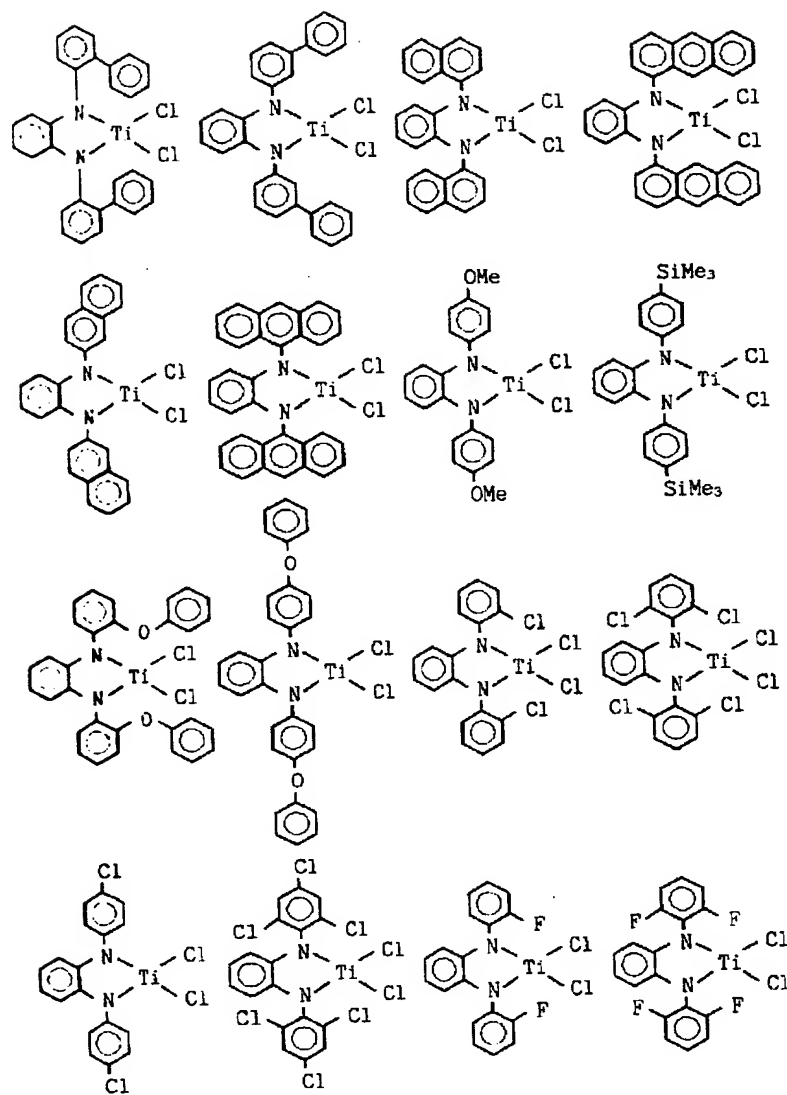
【0066】

【化17】



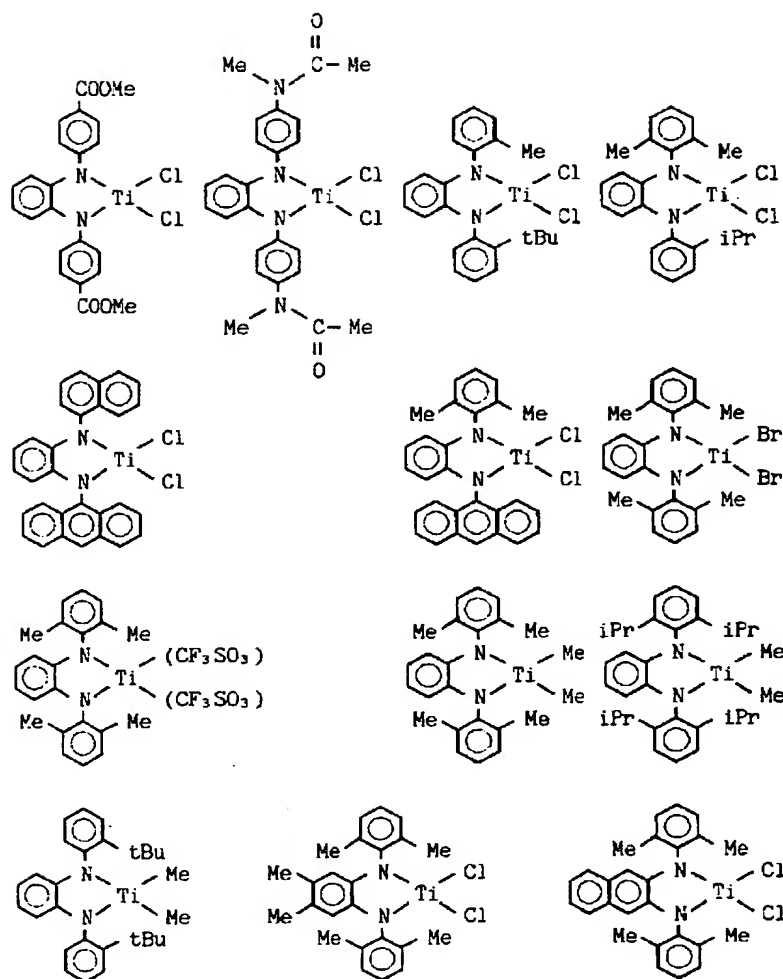
【0067】

【化18】



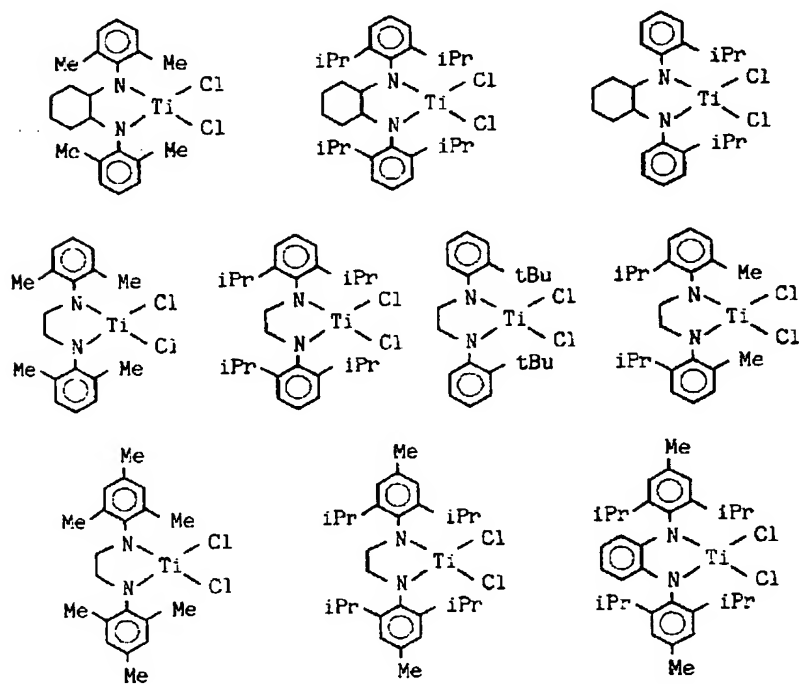
【0068】

【化19】



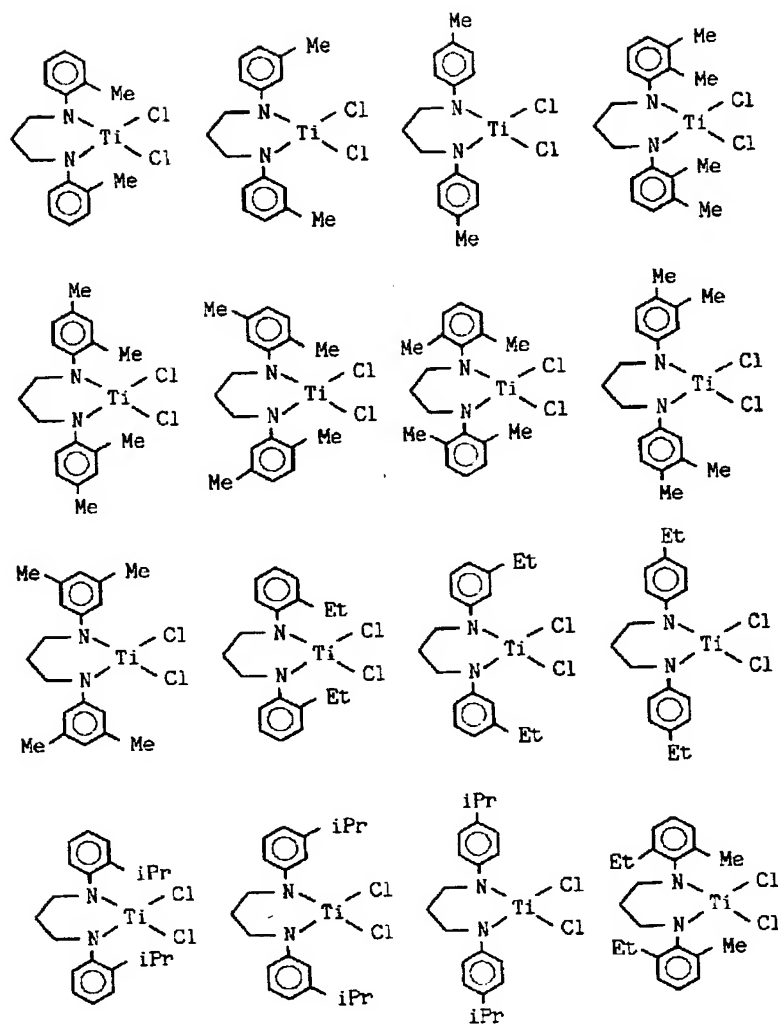
【0069】

【化20】



【0070】

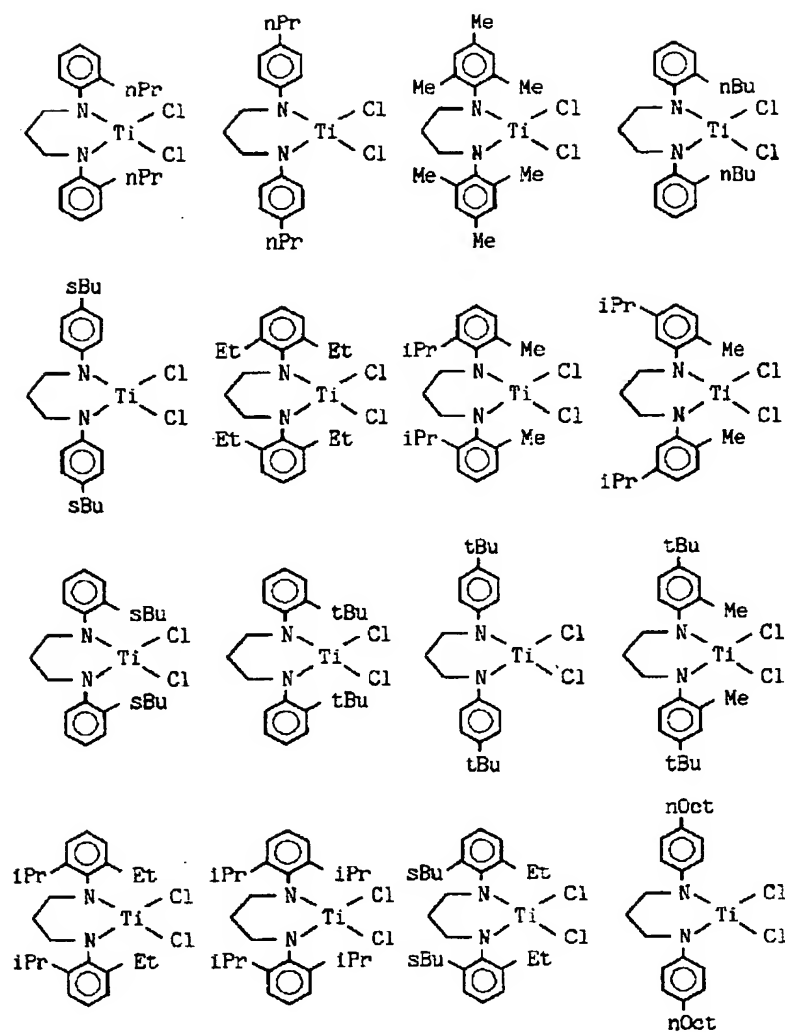
【化21】



【0071】

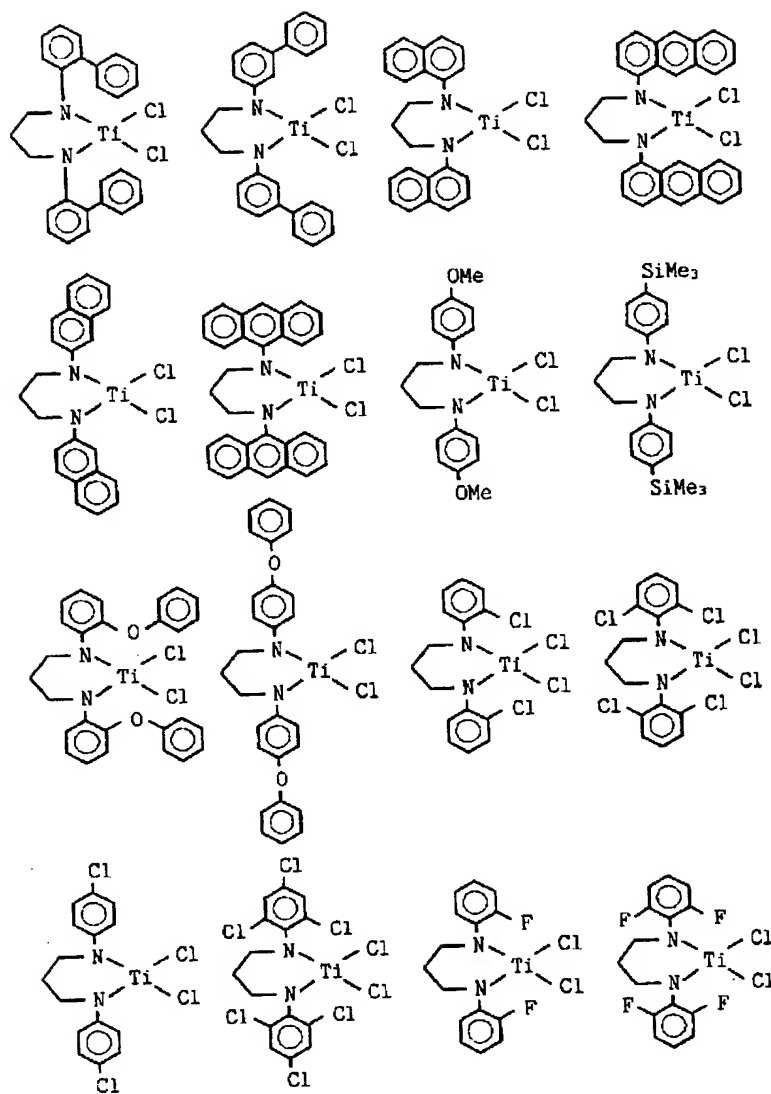
【化22】

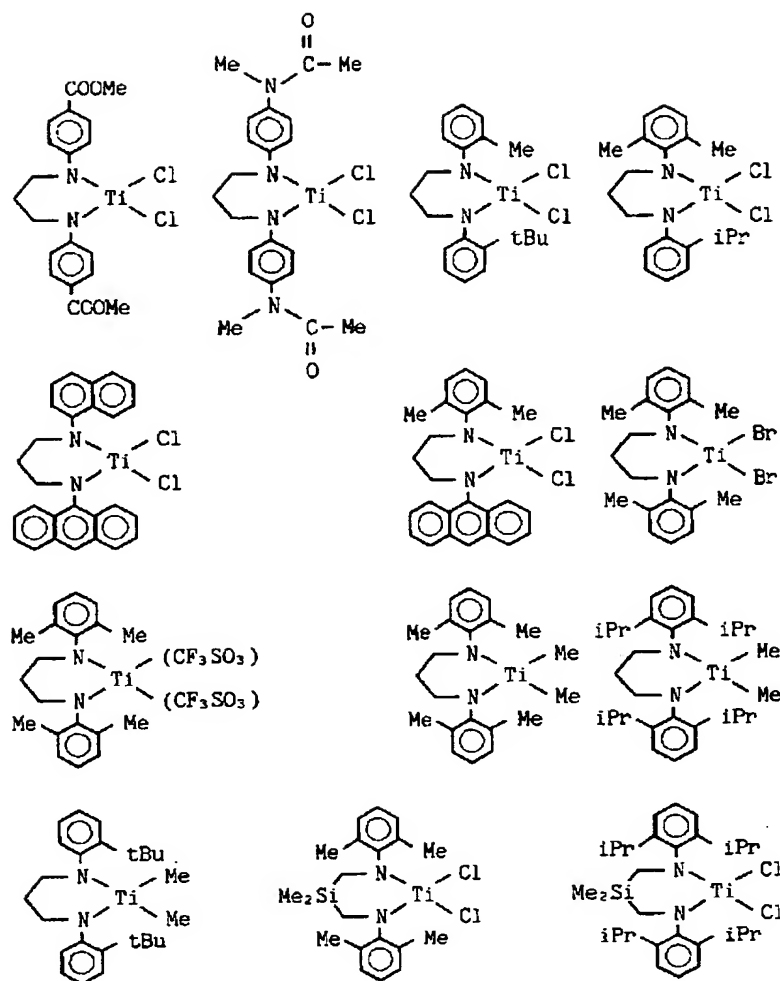




【0072】

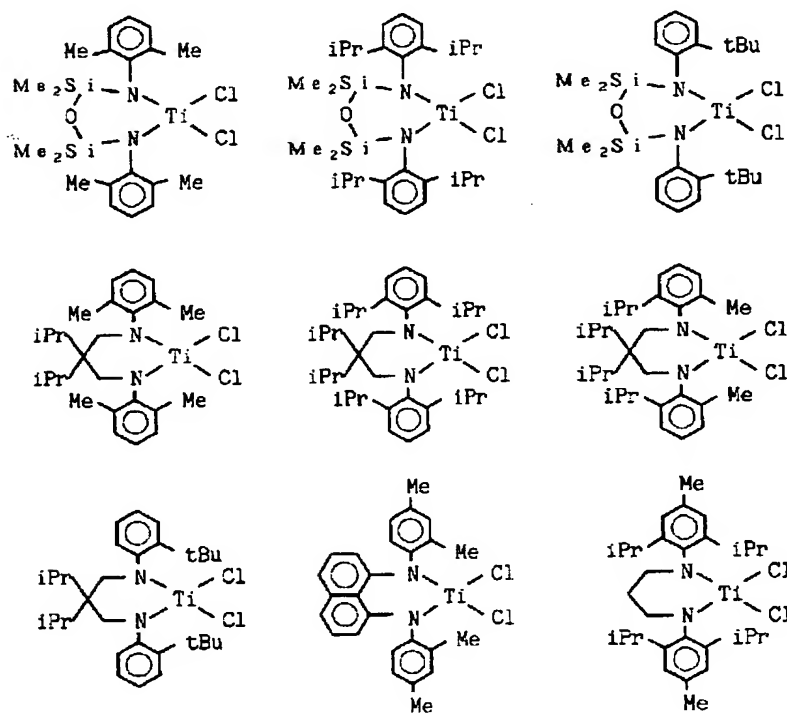
【化23】





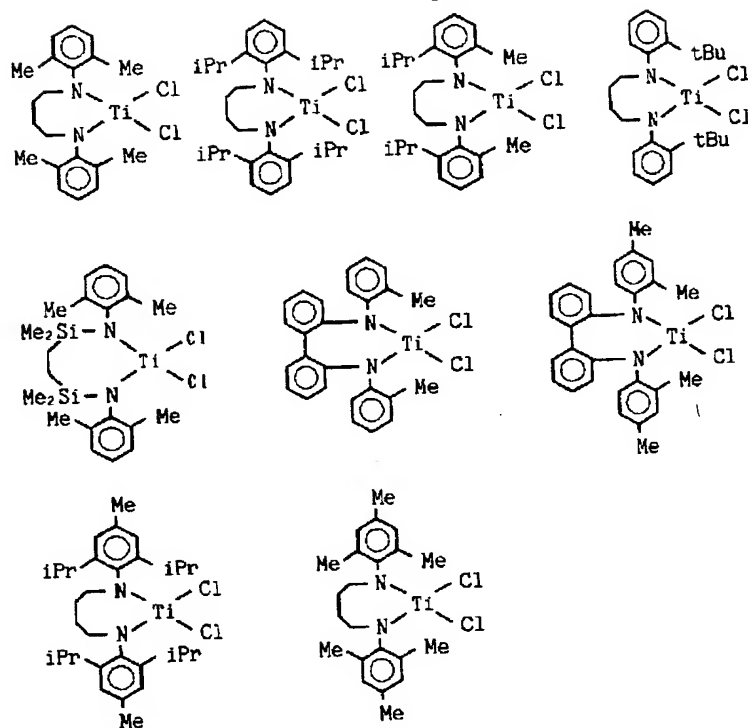
【0074】

【化25】



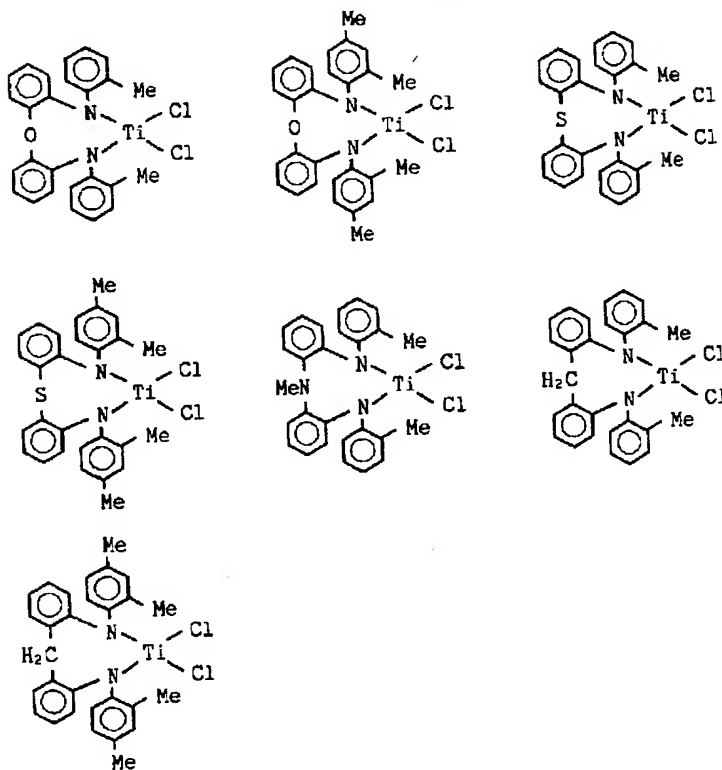
【0075】

【化26】



【0076】

【化27】



【0077】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはiso-プロピル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、nBuはn-ブチル基、sBuはsec-ブチル基、tBuはtert-ブチル基、nOctはn-オクチル基を示す。

【0078】本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。これらの遷移金属アミド化合物の中で、Mがチタンであり、2個の窒素原子を結合する基のAが炭素またはケイ素であり、

nが2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

【0079】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また上記のような遷移金属アミド化合物(A)は、必要に応じて、微粒子状担体化合物(D)と接触させて、担体化合物とともに用いることもできる。微粒子状担体化合物としては、無機または有機の化合物であって、粒径が10～300 μm、好ましくは20～200 μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>など、またはこれらを含む混合物、たとえばSiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0080】なお、上記無機酸化物には少量のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0081】このような微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50～1000 m<sup>2</sup>/g、好ましくは100～700 m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、細孔容積が0.3～2.5 cm<sup>3</sup>/gの範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して用いられる。

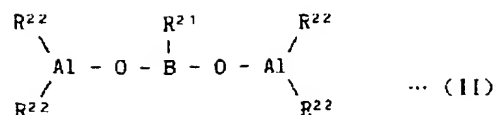
【0082】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体としては、粒径が10～300 μmの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

#### 【0083】(B-1) ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-1)ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(II)で表される化合物である。

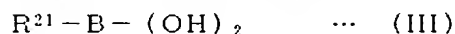
【0084】

【化28】



【0085】式中、R<sup>21</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R<sup>22</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0086】前記一般式(II)で表されるホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R<sup>21</sup>は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下になら活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0087】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0088】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、後述する(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示するものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0089】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0090】上記のような(B-1)ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また上記のようなホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、上述したような微粒子状担体(D)と接触させて、微粒子状担体とともに用いることもできる。微粒子状担体(D)と接触させるに際しては、ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)のみを微粒子状担体と接触させてもよいし、ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と遷移金属アミド化合物(A)との両成分を微粒子状担体(D)と接触させてもよい。

【0091】(B-2) 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性

### 層状化合物

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成され、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であって含有するイオンが交換可能なものである。なお大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$  型、 $\text{CdI}_2$  型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0092】このような粘土、粘土鉱物として具体的には、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0093】このような粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積の測定は、水銀ボロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~3×10<sup>4</sup> オングストロームの範囲で測定される。半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さい化合物を用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0094】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物は、化学処理を施すことができる。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0095】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡

大した状態の層状化合物を得ることもできる。ここで嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。

【0096】インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物； $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 、（Rは炭化水素基など）などの金属アルコラート； $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ （Rは炭化水素基など）などの金属アルコラートなどを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーの他の例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0097】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよいし、ボールミルによる粉碎、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイトである。

【0098】本発明において、（B）成分として（B-2）粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が用いられる際には、後述する（C）有機金属化合物が同時に用いられる。この際、用いられる（C）有機金属化合物としては、後述の（C-1）に属する有機アルミニウム化合物が好ましく用いられ、特にトリアルキルアルミニウムが好ましく用いられる。

### 【0099】（C）有機金属化合物

本発明で用いられる（C）有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

### 【0100】

（C-1）一般式  $\text{R}^a_m \text{Al}(\text{OR}^b)_n \text{H}_p \text{X}_q$

（式中、 $\text{R}^a$  および  $\text{R}^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+p+q=3である。）で表される有機アルミニウム化合物。

【0101】（C-2）一般式  $\text{M}^2 \text{AlR}^a_3$

（式中、 $\text{M}^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $\text{R}^a$  は炭素

原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0102】(C-3) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdを示す。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0103】前記(C-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $n$ は好ましくは1、 $5 \leq n \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n AlX_{3-n}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $n$ は好ましくは $0 < n < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n AlH_{3-n}$

(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $n$ は好ましくは $2 \leq n < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $n$ は $0 < n \leq 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0104】(C-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジ

イソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_6H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0105】また(C-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$  などを挙げることができる。

【0106】前記(C-2)に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$

$\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0107】さらにその他にも、(C)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0108】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0109】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0110】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属アミド化合物(A)と、(B-1)ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物、または(B-2)粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、必要に応じて(C)有機金属化合物とからなる。

【0111】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、(B)成分として(B-1)ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物を用い、必要に応じて(C)有機金属化合物を用いる場合には、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)と、成分(B-1)とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)と成分(B-1)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (3) 成分(A)を微粒子状担体(D)に担持した触媒成分と、成分(B-1)とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(B-1)を微粒子状担体(D)に担持した触媒成分と、成分(A)とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分(A)と成分(B-1)とを微粒子状担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。
- (6) 上記(1)～(5)の各方法において、成分(C)を任意の順序で添加する方法。

【0112】上記の微粒子状担体(D)に成分(A)および成分(B-1)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよい。また、(B)成分として(B-2)粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いる場合には、通常、(A)成分、(B-2)成分および(C-1)成分を接触させてオレフィン重合用触媒(成

分)を調製した後、該オレフィン重合用触媒(成分)を重合器に添加する。

【0113】(B-2)成分が粘土または粘土鉱物の場合には、(A)成分中の遷移金属と粘土または粘土鉱物中の水酸基および(C-1)成分中のアルミニウム化合物のモル比が $1:0.1 \sim 1 \times 10^5:0.1 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $1:0.5 \sim 1 \times 10^4:0.5 \sim 1 \times 10^6$ となるように接触反応させるのが好ましい。

【0114】また、(B-2)成分がイオン交換性層状化合物の場合には、(A)成分中の遷移金属と(C-1)成分中のアルミニウムとの重量比が、(B-2)成分1g当たり、 $1 \times 10^{-5} \sim 1(\text{g}):1 \times 10^{-3} \sim 100(\text{g})$ となるように接触させるのが好ましい。

【0115】接触は窒素などの不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンなどの不活性化炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、 $-20^\circ\text{C}$ ～溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

【0116】接触させる方法としては、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)と成分(B-2)を接触させた後、得られた接触物と成分(C-1)とを接触させる方法。
- (2) 成分(A)と成分(C-1)を接触させた後、得られた接触物と成分(B-2)とを接触させる方法。
- (3) 成分(B-2)と成分(C-1)を接触させた後、得られた接触物と成分(A)とを接触させる方法。
- (4) 成分(A)、成分(B-2)および成分(C-1)を同時に接触させる方法。

【0117】触媒各成分の接触に際し、または接触の後に前述の微粒子状担体(D)を共存させ、あるいは接触させてもよい。このようにして得られたオレフィン重合用触媒(成分)は、単独で重合に用いてもよく、成分(C)と組み合わせて重合に用いてもよい。成分(C)と組み合わせて用いる場合には、オレフィン重合用触媒(成分)と成分(C)とは任意の順序で重合器に添加することができる。この際、オレフィン重合用触媒(成分)の調製時に用いた成分(C-1)と、重合器に添加する成分(C)とは同じであっても異なってもよい。

【0118】また、オレフィン重合用触媒(成分)はオレフィンが予備重合されていてもよい。なお、オレフィン重合用触媒(成分)は、後述する脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のスラリーとして重合器に添加する方法が好ましい。

【0119】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0120】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素



媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレン、プロピレン、ブチルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができる。オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの非活性炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0121】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-1}$ モルとなるような量で用いられる。

【0122】成分(B-1)は、成分(B-1)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

【0123】成分(B-2)は、前述したオレフィン重合用触媒(成分)中の成分として用いられ、オレフィン重合用触媒(成分)は、触媒(成分)中の成分(A)が反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-1}$ モルとなるような量で用いられる。

【0124】成分(C)は、成分(C)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(C)/M〕が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

【0125】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100k g/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50k g/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0126】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、1,1-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィン；

スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5,9-デカトリエンなどの炭素原子数が4～20の鎖状ポリエン；5-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

【0127】これらのオレフィン、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0128】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができ、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0129】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができ、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0130】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0131】なお、本実施例において、極限粘度〔 $\eta$ 〕は、135℃、デカリン中で測定した。

【0132】

【実施例1】

ホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(B-1)の調製

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製反応器にトルエン100mlを装入し、次いでn-ブチル硼酸4.08g(40ミリモル)を装入した。これを-60℃に冷却した後、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(0.8モル/リットル)100mlを30分かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を1時間かけて-60℃から20℃に昇温し、さらにこの温度で2時間反応させて、目的の成分であるホウ素含有有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン溶液(B-1)を得た。この溶液中にはアルミニウム原子が0.4モル/リットル含まれていた。

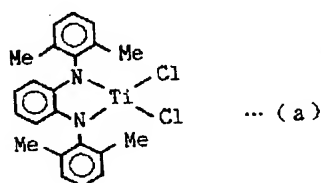
【0133】重合

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレ

ンを100リットル/時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)を0.1ミリモル、上記で得られた成分(B-1)を0.63ml、下記式(a)で示されるチタンアミド化合物(A-1)を5マイクロモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.3gが得られた。

【0134】

【化29】



【0135】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレンとブテンの混合ガス(それぞれ70リットル/時間、30リットル/時間)を流通させ、25℃で10分間放置した。その後、実施例1で得られた成分(B-1)を3.2ml、引き続き、前記式(a)で示されるチタンアミド化合物(A-1)を5マイクロモル加え重合を開始した。エチレンとブテンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量が86モル%のポリマー1.6gが得られた。

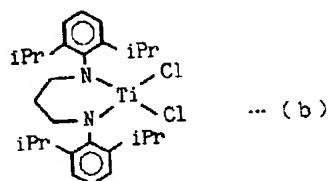
【0136】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにヘプタン60ml、次いで1-オクテンを40ml装入し、エチレンを20リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。これに、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)を0.1ミリモル、実施例1で得られた成分(B-1)を0.63ml、下記式(b)で示されるチタンアミド化合物(A-2)を2マイクロモル、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを20リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で5分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が0.

78dl/g、エチレン含量が19モル%のポリマー2.5gが得られた。

【0137】

【化30】

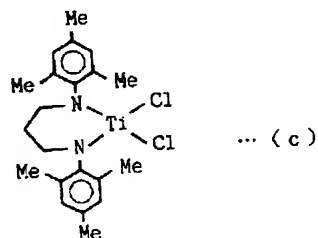


【0138】

【実施例4】実施例3の重合において、チタンアミド化合物(A-2)の代わりに下記式(c)で示されるチタンアミド化合物(A-3)を2マイクロモル用いたこと以外は実施例3と同様にしてエチレンと1-オクテンとの共重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.73dl/g、エチレン含量が18モル%のポリマー2.3gが得られた。

【0139】

【化31】



【0140】

【実施例5】十分に窒素で置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これに実施例1で得られた成分(B-1)を1.25ml、次いでビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウムジクロリド( $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{ZrCl}_2$ )1マイクロモルを加えて5分間攪拌し予備接触触媒(a-1)を調製した。

【0141】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにトルエン300ml、次いで1-ヘキセンを100ml装入した。これに、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)を0.2ミリモルを装入し、系内を40℃に昇温した。次いで、上記、予備接触触媒(a-1)全量をエチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧8kg/cm<sup>2</sup>-G、70℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が3.2dl/gのエチレン・1-ヘキセン共重合体2.4gが得られた。

【0142】

【実施例6】

触媒の調製

内容積200mlのガラス製反応器にモンモリロナイト (Aldrich 社製、Montmorillonite K10) 5gを装入した。反応器内を十分に窒素置換した後、トルエン50mlを装入し、スラリーとした。これに、室温下、トリメチルアルミニウムのトルエン溶液(1モル/リットル)25mlを30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で2時間反応させた。得られたスラリーを濾過し、ヘキサン50mlで2回洗浄後、ヘプタン100mlに再懸濁させてスラリー(d)を得た。

【0143】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積20mlのガラス製容器に、ヘプタン5mlを装入した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(0.1モル/リットル)を0.5ml、前記式(a)で示されるチタンアミド化合物(A-1)0.01ミリモルをこの順序で加えて5分間接触させた。さらに、上記で得られたスラリー(d)5mlを加えて接触させることにより、触媒スラリー(e)を得た。

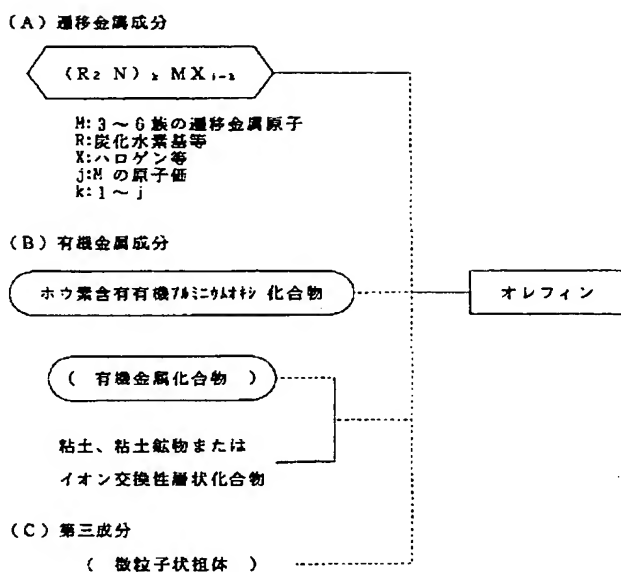
#### 【0144】重合

上記とは別に、十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン250mlを装入し、これにエチレンを100リットル/時間で流通させ、50℃で10分間放置した。その後、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジイソブチル-4-メチルフェノキシド)を0.1ミリモル、上記で得られたスラリー(e)を全量、この順序で加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.2gが得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**